

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-187344

(43)Date of publication of application : 10.07.2001

(51)Int.Cl.

B01J 27/055

B01D 39/14

B01D 53/94

B01J 23/40

B01J 23/44

B01J 27/224

B01J 35/04

B01J 35/10

F01N 3/02

F01N 3/10

F01N 3/24

F01N 3/28

(21)Application number : 2000-000236

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 05.01.2000

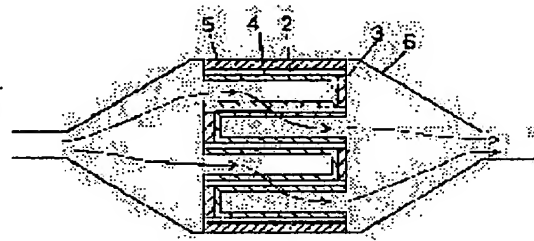
(72)Inventor : ARITA MASAOKI  
MIYAZAKI TATSURO  
TOKUBUCHI NOBUYUKI  
INOUE MASAHIRO

## (54) WASTE GAS CLEANING MATERIAL AND WASTE GAS CLEANING DEVICE

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a waste gas cleaning material and a waste gas cleaning device improved in the reaction efficiency of a waste gas with a catalyst and the collecting efficiency to enable to efficiently combusting particulates.

**SOLUTION:** The waste gas cleaning material 1 is constituted so as to alternately seal one of a gas inlet side and a gas outlet side of each adjacent air permeable cell of a wall through type filter 2 composed of a combined body of the air permeable cells, which are partitioned by a gas permeable partition, and is formed by applying a waste gas cleaning catalyst 4 having a main crystal structure of  $\text{CuV}_2\text{O}_6$  (c), in which the molar ratio (a:b) of copper element (a) to vanadium element (b) is 1:1.5 to 1:3.5 and the molar ratio (c:d) of a copper vanadium compound (c) to cesium sulfate (d) is 1:3 to 1:3.5, on the inside surface of the air permeable cells.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-187344

(P2001-187344A)

(43) 公開日 平成13年7月10日 (2001.7.10)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコード*(参考)
B 0 1 J 27/055	Z A B	B 0 1 J 27/055	Z A B A 3 G 0 9 0
B 0 1 D 39/14		B 0 1 D 39/14	B 3 G 0 9 1
53/94		B 0 1 J 23/40	A 4 D 0 1 9
B 0 1 J 23/40		23/44	A 4 D 0 4 8
23/44		27/22A	A 4 G 0 6 9
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 14 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-236 (P2000-236)

(22) 出願日 平成12年1月5日 (2000.1.5)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 有田 雅昭

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 宮▲崎▼ 達郎

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74) 代理人 100097445

弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

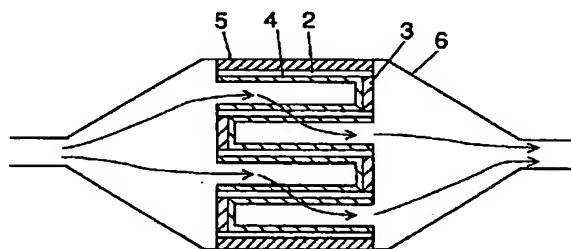
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排ガス浄化材及び排ガス浄化装置

(57) 【要約】

【課題】 排ガスと触媒との反応効率及び捕集効率を高めてバティキュレートを効率的に燃焼できる排ガス浄化材及び排ガス浄化装置を提供することを目的とする。

【解決手段】 ガス透過性隔壁で仕切られた通気セルの集合体からなるウォールスルー型フィルター2の各隣接する通気セルのガス入口側又はガス出口側の一方を交互に目封じしてなり、主たる結晶構造がCuV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>である銅元素(a)とバナジウム元素(b)のモル比(a:b)が1:1.5~1:3.5の銅バナジウム化合物(c)と、硫酸セシウム(d)とのモル比(c:d)が1:3~1:3.5である排ガス浄化触媒4を前記通気セルの内壁面に被覆して形成された排ガス浄化材1である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】ガス透過性隔壁で仕切られた通気セルの集合体からなるウォールスルー型フィルターの各隣接する通気セルのガス入口側又はガス出口側の一方を交互に目封じしてなり、主たる結晶構造が $\text{CuV}_2\text{O}_6$ である銅元素(a)とバナジウム元素(b)のモル比(a:b)が1:1.5~1:3.5の銅バナジウム化合物(c)と、硫酸セシウム(d)とのモル比(c:d)が1:3~1:3.5である排ガス浄化触媒を前記通気セルの内壁面に被覆して形成されたことを特徴とする排ガス浄化材。

【請求項2】前記ウォールスルー型フィルターのガス透過性隔壁がコーゼライトであり、全細孔容積が $0.2\text{ cc/g}$ 以上、孔径 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上の細孔の容積が全細孔容積に対して40~60%、平均細孔径が $8\sim20\text{ }\mu\text{m}$ 、気孔率が40~60%であることを特徴とする請求項1に記載の排ガス浄化材。

【請求項3】前記ウォールスルー型フィルターのガス透過性隔壁が押し出し成形により得られるチタン酸アルミニウムであり、その平均細孔径が $8\sim42\text{ }\mu\text{m}$ 、気孔率が $29\sim63\text{ }\mu\text{m}$ 、押し出し方向の熱膨張係数 $\alpha_x$ が $-2.3\times10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}\sim0\times10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ 、押し出し方向と垂直な方向の熱膨張係数 $\alpha_y$ が $0\times10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}\sim2.4\times10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ であることを特徴とする請求項1に記載の排ガス浄化材。

【請求項4】前記ウォールスルー型フィルターのガス透過性隔壁が炭化ケイ素であり、平均細孔径が $6\sim15\text{ }\mu\text{m}$ 、気孔率が42~53%であることを特徴とする請求項1に記載の排ガス浄化材。

【請求項5】請求項1乃至4のいずれか1項に記載の排ガス浄化材を排ガス流の上流側に配置し、貴金属を担持させた排ガス浄化ハニカム体を排ガス流の下流側に配置したことを特徴とする排ガス浄化装置。

【請求項6】前記排ガス浄化ハニカム体が、Pt、Pd、Rhの内少なくとも一種以上をシリカ・アルミナをコーティングしたアルミナ上に担持させてなる貴金属排ガス浄化触媒を、コーゼライト質又はチタン酸アルミニウム質のハニカム体にコーティングして構成されていることを特徴とする請求項5に記載の排ガス浄化装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ディーゼルエンジンから排出される排ガス中に含まれるバティキュレート（固体状炭素微粒子、液体あるいは固体状の高分子量炭化水素微粒子）を燃焼して浄化する排ガス浄化材及び排ガス浄化装置に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】ディーゼルエンジンからの排ガスに含まれるバティキュレートは、その粒子径がほぼ $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下で大気中に浮遊しやすく、また発ガン性物質も含んでい

ることから、人体への影響が大きな問題となり、ディーゼルエンジンからのバティキュレートの排出規制が強化されつつある。

【0003】排ガスからのバティキュレートを除去する方法の一つとして、耐熱性構造体からなる排ガス浄化体でバティキュレートを捕集した後、バーナーやヒーター等の加熱手段で排ガス浄化体を加熱して、バティキュレートを燃焼し、炭酸ガスに変えて放出する方法がある。また、排ガス浄化材としては、前述の排ガス浄化体に金属酸化物等からなる排ガス浄化用触媒を担持したものであり、この場合捕集されたバティキュレートは排ガス浄化用触媒の触媒作用によって触媒がないときに比べてより低温で燃焼させることができる。

【0004】このような排ガス浄化用触媒を担持した排ガス浄化材を用いて、バティキュレートを排ガス温度で燃焼することができれば、加熱手段を排ガス浄化装置内に配設する必要がなく、排ガス浄化装置の構成を簡単にすることができる。

【0005】しかしながら、現状では排ガス浄化用触媒を担持した排ガス浄化材についても、排ガス温度でバティキュレートを十分に燃焼させることは困難であり、加熱手段との併用が不可欠となっている。したがって、より低温でバティキュレートを燃焼できる高い触媒活性を有する排ガス浄化用触媒の開発が望まれている。

【0006】排ガス浄化用触媒としては、これまでにCuやV等の金属酸化物を用いたものが比較的高い活性を有することが知られている。例えば、特開昭58-143840号公報（以下、イ号公報と略称する。）には、CuとVを含む複合金属酸化物からなる排ガス浄化用触媒が開示されている。また、特開昭58-174236号公報（以下、ロ号公報と略称する。）には、Cu、V、Mo等の金属酸化物にアルカリ金属を添加した排ガス浄化用触媒が開示されている。また、特公平4-42063公報（以下、ハ号公報と略称する。）には、Cu、Mn、Mo等の金属酸化物にアルカリ金属の酸化物と貴金属を添加した排ガス浄化用触媒が開示されている。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、イ号公報、ロ号公報及びハ号公報に記載の排ガス浄化用触媒を担持させた排ガス浄化材は、供給される排ガスと排ガス浄化用触媒とを効率的に接触させ、捕集する構造を有していないために、この排ガス浄化用触媒の触媒活性を十分に活かすことができず排ガス中のバティキュレートが捕捉されないまま通過してしまい、排ガス浄化率が低いという問題点があった。

【0008】さらに、排ガス浄化触媒及びこれの担持する排ガス浄化材が、排ガスと良好な接触状態を維持させて触媒反応を効率的に起こさせる組織状態を有していないので、排ガス浄化材に捕集されたバティキュレートを

排ガス温度で十分に燃焼させることができないという問題点があった。

【0009】本発明は上記従来の課題を解決するものであり、排ガスと触媒との反応効率及び捕集効率を高めてバティキュレート効率的に燃焼させることのできる排ガス浄化材及び排ガス浄化装置を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の排ガス浄化材は、ガス透過性隔壁で仕切られた通気セルの集合体からなるウォールスルー型フィルターの各隣接する通気セルのガス入口側又はガス出口側の一方を交互に目封じしてなり、主たる結晶構造が $\text{CuV}_2\text{O}_6$ である銅元素(a)とバナジウム元素(b)のモル比(a:b)が1:1.5~1:3.5の銅バナジウム化合物(c)と、硫酸セシウム(d)とのモル比(c:d)が1:3~1:3.5である排ガス浄化触媒を前記通気セルの内壁面に被覆して形成されている。

【0011】これによって、排ガスと触媒との反応効率及び捕集効率を高めてバティキュレートを効率的に燃焼させることのできる排ガス浄化材及び排ガス浄化装置を提供することができる。

【0012】

【発明の実施の形態】請求項1に記載の排ガス浄化材は、ガス透過性隔壁で仕切られた通気セルの集合体からなるウォールスルー型フィルターの各隣接する通気セルのガス入口側又はガス出口側の一方を交互に目封じしてなり、主たる結晶構造が $\text{CuV}_2\text{O}_6$ である銅元素(a)とバナジウム元素(b)のモル比(a:b)が1:1.5~1:3.5の銅バナジウム化合物(c)と、硫酸セシウム(d)とのモル比(c:d)が1:3~1:3.5である排ガス浄化触媒を前記通気セルの内壁面に被覆して形成されている。

【0013】これによって以下の作用が得られる。

【0014】(a)ウォールスルー型フィルターの各隣接する通気セルのガス入口側又はガス出口側の一方が交互に目封じされているので、排ガス浄化材に供給される排ガスが排ガス浄化触媒で被覆されたガス透過性隔壁を通過して、排ガスと排ガス浄化触媒とを確実に接触させ、排ガス中の捕捉されたバティキュレートを効率的に燃焼させることができる。

【0015】(b)排ガス浄化触媒が主たる結晶構造が $\text{CuV}_2\text{O}_6$ で特定量比の銅バナジウム化合物と硫酸セシウムを特定量比で含有しているので、複数の異なる酸化状態を取ることのできる銅、バナジウムを混在させることによる優れた触媒活性を有効に利用して排ガス浄化効率を向上させることができる。

【0016】(c)排ガス浄化触媒には硫酸セシウムが添加されているので、銅バナジウム化合物を含む混合物を焼成して形成される排ガス浄化触媒の焼結体強度を高

めて耐用性を向上させることができる。

【0017】(d)硫酸セシウムを排ガス中の硫化物成分を酸化又は還元させる触媒として機能させることができ、この場合には排ガス浄化作用をさらに向上させることが可能である。

【0018】(e)銅バナジウム化合物と硫酸セシウムとのモル比が両者の触媒活性を相乗的に最も発揮させることのできる特定範囲に限定されるので、バティキュレート中の固体炭素微粒子を効果的に燃焼させることができる。

【0019】(f)主たる結晶構造が $\text{CuV}_2\text{O}_6$ であるので、銅元素とバナジウム元素を燃焼触媒として最も効率的に機能させる特定範囲に安定に維持できる。

【0020】ここで、ウォールスルー型フィルターは、例えば、排ガス供給方向の長さが約120~250mm、直径が100~250mmの円柱状や、直方体状であり、その円柱の軸方向や直方体の長さ方向に多数の通気セルを集合して状態で構成されている。この通気セルは、例えば正方形の流路断面を有して、通気セルの配置数は2.54cm平方当たり100~250個であって、排ガスをこの通気セル内に通過させ、その通気セルの入口側から出口側に向けて流すことができる。

【0021】ウォールスルー型フィルターは、バインダーを添加した可塑性原料を金型に供給して、通気セルを多数有した形状に押し出し成形したり、あるいは原料を分散させたスラリーを型に流し込んで硬化させて成形することができる。このウォールスルー型フィルターの材質には、アルミナ、アルミナーシリカ、ジルコニア、チタニア、マグネシア、チタン酸アルミニウム、コーゼライト、ムライト、炭化ケイ素、炭化ホウ素、窒化ケイ素、窒化アルミニウム、サイアロン等のセラミックス材料が使用できる。この通気セルの隔壁部分即ち、ウォールスルー型フィルターの本体部は、供給される排ガスを透過させることのできるガス透過性を有するように、細孔径や分布状態等の組織状態が調整されたものである。

【0022】このウォールスルー型フィルターの互いに隣接する各通気セルの排ガス入口側及び又は出口側の一方が、アルミナ、シリカ、マグネシア、あるいはこれらの複合酸化物成分物からなる結晶質やガラス質等の無機質粉末と有機結合剤又は無機結合剤との混合物によって充填されて、封止されている。これによって、ウォールスルー型フィルターを構成する各通気セルの通気性の隔壁に、供給される排ガスを透過させ、排ガス流路を形成することができ、通気セル上の触媒と接触させ、効率的に触媒反応を起こすことができる。

【0023】銅バナジウム化合物としては、例えば、 $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 、 $\text{CuV}_2\text{O}_6$ 、 $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_9$ が使用でき、あるいはこれらの中から2種以上を混合した複合酸化物の状態を用いることもできる。

【0024】排ガス浄化触媒は、銅バナジウム化合物及

10

20

30

40

50

び硫酸セシウムを含む混合物の層をウォールスルー型フィルターの通気セル内の壁面に形成して、必要により所定の温度で焼成させて形成した例えば厚みが数〜数十 $\mu\text{m}$ の触媒層である。

【0025】銅バナジウム化合物と硫酸セシウムとのモル比が1:3より小さいと、硫酸セシウムの量が多くなり、硫酸セシウムが銅バナジウム化合物を覆ってしまうために、主触媒となる銅、バナジウムのうちすすに接触しうる量が不足して、実質的な触媒機能を発揮させることができなくなる。また、この重量比が1:3、5より大きくなると、硫酸セシウムの量が不足して、相乗効果による触媒活性を十分に発揮できなくなるために好ましくない。

【0026】請求項2に記載の排ガス浄化材は、請求項1において、前記ウォールスルー型フィルターのガス透過性隔壁がコーゼライトであり、全細孔容積が0.2 $\text{cc/g}$ 以上、孔径10 $\mu\text{m}$ 以上の細孔の容積が全細孔容積に対して40〜60%、平均細孔径が8〜20 $\mu\text{m}$ 、気孔率が40〜60%であるように構成されている。

【0027】これによって、請求項1の作用の他、以下の作用が得られる。

【0028】(a) ガス透過性材料を熱膨張変化の少ないコーゼライトとして、透過性組織の条件が設定されるので、排ガスを排ガス浄化材に供給する際の圧損を抑制して、効率的に排ガス中のバティキュレートを捕捉し、ガス流路に担持させた触媒を作用させて、バティキュレートを効率的に燃焼させることができる。

【0029】(b) コーゼライトを用いて、その熱膨張係数を低くすることができるので、自動車のマニホールド内に装着して使用する際の過酷な温度変動に対しても、生じる熱膨張差を小さくして亀裂や剥落等が生じるのを抑制して、長期にわたる耐用性に優れた排ガス浄化材とすることができる。

【0030】(c) 浄化の際のバティキュレート中の固体炭素微粒子と触媒との接触性が適正化され、バティキュレートが排ガス浄化材の中に蓄積することなく浄化することができる。

【0031】ここで、コーゼライトにおける全細孔容積が0.2 $\text{cc/g}$ より少ないと、ガス透過性が不足してフィルター内にバティキュレートが堆積しやすくなり触媒機能を低下させる要因になる。また、孔径10 $\mu\text{m}$ 以上の細孔の容積が全細孔容積に対して40%、平均細孔径が8 $\mu\text{m}$ 、気孔率が40%よりそれぞれ小さい場合には、ガスフィルターとして必要なガス透過性を確保することが困難になる。逆に孔径10 $\mu\text{m}$ 以上の細孔の容積が全細孔容積に対して60%、平均細孔径が20 $\mu\text{m}$ 、気孔率が60%よりそれぞれ大きい場合には、ガスフィルターとして必要な構造体としての強度が低下する等の弊害が強まるので好ましくない。

【0032】請求項3に記載の排ガス浄化材は、請求項1において、前記ウォールスルー型フィルターのガス透過性隔壁が押し出し成形により得られるチタン酸アルミニウムであり、その平均細孔径が8〜42 $\mu\text{m}$ 、気孔率が29〜63 $\mu\text{m}$ 、押し出し方向の熱膨張係数 $\alpha_p$ が $-2.3 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \sim 0 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 、押し出し方向と垂直な方向の熱膨張係数 $\alpha_v$ が $0 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \sim 2.4 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ であるように構成されている。

【0033】これによって、請求項1の作用の他、以下の作用が得られる。

【0034】(a) ウォールスルー型フィルターの本体が熱膨張係数の小さいチタン酸アルミニウムで構成され、しかもその特定方向の熱膨張係数、平均細孔径、気孔率が所定範囲に設定されているので、耐熱衝撃性及びガス透過性に優れた排ガス浄化材を提供することができる。

【0035】(b) 浄化の際のバティキュレート中の固体炭素微粒子と触媒との接触性が適正化され、バティキュレートが排ガス浄化材の中に蓄積することなく浄化すると共に、排ガス浄化材の耐熱性が向上し、バティキュレート浄化の際の割れや溶損を防止する作用を有する。

【0036】ここで、平均細孔径が8 $\mu\text{m}$ 、気孔率が29%よりそれぞれ小さいと、十分なガス透過性を確保することが困難になる。逆に平均細孔径が42 $\mu\text{m}$ 、気孔率が63%よりそれぞれ大きいと機械的強度が不足して、耐用性が劣化する要因となるので好ましくない。

【0037】押し出し方向の熱膨張係数 $\alpha_p$ が $-2.3 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ より小さく、押し出し方向と垂直な方向の熱膨張係数 $\alpha_v$ が0より小さい場合には、温度変動際して、両方向の熱膨張が亀裂等の発生し易い状態に作用することもあるので好ましくない。また、押し出し方向の熱膨張係数 $\alpha_p$ が0より大きく、押し出し方向と垂直な方向の熱膨張係数 $\alpha_v$ が $2.4 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ より大きくなる場合にも同様の傾向が現れるので好ましくない。

【0038】請求項4に記載の排ガス浄化材は、請求項1において、前記ウォールスルー型フィルターのガス透過性隔壁が炭化ケイ素であり、平均細孔径が6〜15 $\mu\text{m}$ 、気孔率が42〜53%であるように構成されている。

【0039】これによって、請求項1の作用の他、以下の作用が得られる。

【0040】(a) 炭化ケイ素は、長時間高温にされてもクリープ変形を起こすようなことがなく、高熱伝導性で温度変動にも強いので、バティキュレート浄化の際の割れや溶損を防止して耐熱性を向上できる。

【0041】(b) 炭化ケイ素が酸化されてなる $\text{SiO}_2$ の被膜を介在させ、銅バナジウム化合物と硫酸セシウムからなる排ガス浄化触媒とウォールスルー型炭化ケイ素製フィルター本体との反応を防止できる。

【0042】ここで、炭化ケイ素の平均細孔径が6  $\mu$ m、気孔率が42%よりそれぞれ小さいと、十分なガス透過性を確保することが困難になる。逆に平均細孔径が15  $\mu$ m、気孔率が53%よりそれぞれ大きいと機械的強度が不足して、耐用性が劣化する要因となるので好ましくない。

【0043】請求項5に記載の排ガス浄化装置は、請求項1乃至4のいずれか1項に記載の排ガス浄化材を排ガス流の上流側に配置し、貴金属を担持させた排ガス浄化ハニカム体を排ガス流の下流側に配置して構成されている。

【0044】これによって、以下の作用が得られる。

【0045】(a) 担持される触媒の触媒特性と排ガス流路の特性とが異なる排ガス浄化材と排ガス浄化ハニカム体とをそれぞれ独立に分離して連続して設けることにより、上流側の排ガス浄化材で排ガス中のバティキュレート中のすすを確実に捕捉し燃焼させ、下流側の排ガス浄化ハニカム体で効率的にバティキュレートの残りであるSOFや一酸化炭素、炭化水素等の有害成分を除去することができる。

【0046】(b) 貴金属を含む排ガスハニカム体を下流側に設けるので、貴金属とバティキュレートが予め除かれた排ガスを貴金属と接触させ、貴金属触媒の活性を有効に利用できると共に、貴金属がバティキュレートと接触することにより触媒特性が劣化するのを防止することができる。これによって、貴金属の必要量を少なくして、低いコストで排ガス浄化装置を製造することができる。

【0047】(c) 遷移金属の酸化物を含む排ガス浄化材と、貴金属を含む排ガス浄化ハニカム体を分離して設けているために、遷移金属の酸化物と貴金属との結合などによる触媒組成の変化を防ぐことができ、それぞれの耐用性を高められる。

【0048】ここで、排ガス浄化ハニカム体としては、フロースルータイプのセラミックハニカム、ウォールスルータイプのセラミックハニカム、フロースルータイプのメタルハニカム等が挙げられるが、セラミックハニカムが好適に使用される。セラミックハニカムの材質としては、コーゼライト、チタン酸アルミニウム、ムライト、 $\alpha$ -アルミナ、ジルコニア、チタニア、炭化ケイ素等が挙げられる。

【0049】これらの材料は、少なくともディーゼルエンジンに適用した場合の排気ガス温度(約350~450℃)よりも高温に耐える耐熱性を有したものがよい。

【0050】貴金属としては、白金、ロジウム、パラジウム等の耐熱温度が高く触媒活性に優れ、しかも腐食し難い金属が好適に用いられる。

【0051】排ガス浄化ハニカム体の貴金属を担持させた触媒層は、耐熱性の高いシリカ、アルミナ、ジルコニ

ア、チタニア等又はこれらの複合物からなる無機酸化物からなる粉末の粒子表面に貴金属を分散させて形成した触媒担持体であり、これらの粉末あるいは成形体を所定温度で焼結させるか、あるいは無機接着剤等を用いて層状に固定化して形成される。

【0052】排ガス浄化ハニカム体に用いる貴金属は、上流の排ガス浄化材捕捉できなかった排ガス中の共存成分である一酸化炭素、炭化水素並びにバティキュレートの残りであるSOFを浄化する作用を有する。

【0053】請求項6に記載の排ガス浄化装置は、請求項5において、前記排ガス浄化ハニカム体が、Pt、Pd、Rhの内少なくとも一種以上をシリカ・アルミナをコーティングしたアルミナ上に担持させてなる貴金属排ガス浄化触媒を、コーゼライト質又はチタン酸アルミニウム質のハニカム体にコーティングして構成されている。

【0054】これによって、請求項5の作用の他、以下の作用が得られる。

【0055】(a) 排ガス浄化ハニカム体が熱膨張率の小さいコーゼライト質又はチタン酸アルミニウム質からなるので、熱衝撃に対して優れた破壊抵抗性を有して、その耐用性を向上させることができる。

【0056】(b) 貴金属触媒をシリカ・アルミナをコーティングしたアルミナ上に担持させているので、貴金属触媒とアルミナ粒子と親和性を向上させることができ、貴金属触媒がアルミナ粒子から剥離するのを防止して、耐用性をさらに向上させることができる。

【0057】(c) シリカ・アルミナの作用によりSOFとの反応を抑制できる。

【0058】以下に、本発明の実施の形態について図面を参照しながら説明する。

【0059】(実施の形態1) 図1は本発明の実施の形態1の排ガス浄化材の断面図である。

【0060】図1において、1は実施の形態1の排ガス浄化材、2は通気セルを多数有して構成されるウォールスルー型フィルター、3はウォールスルー型フィルター2の各通気セルの入口側又は出口側を交互に目封じした目封じ部、4は通気セルの内壁面に層状に形成される排ガス浄化触媒、5は排ガス浄化材1が装着される排ガス浄化装置の容器6との間に介挿される無機繊維質材料等からなるバルク状の断熱材である。

【0061】排ガス浄化材1は通気セルの端部を交互に目封じ部3で密封シールしたコーゼライト質材料からなるウォールスルー型フィルター2と、その通気セルの表面に被覆された排ガス浄化触媒4とからなる。交互に片端を目封じして排ガスの通気路を構成したウォールスルー型フィルター2は排ガス浄化材1の骨格をなすものであり、その全細孔容積が0.2cc/g以上、10  $\mu$ m以上の細孔容積が40~60%、平均細孔径が8~20  $\mu$ m、気孔率が40~60%である時に、排ガス中の

パティキュレートがフィルター内に堆積させることなく有効に燃焼させて排ガスを浄化する作用を有する。

【0062】ここで、全細孔容積が0.2cc/g以下、10μm以上の細孔容積が40%未満、平均細孔径が8μm未満、気孔率が40%未満の時には、パティキュレートがフィルター内に堆積しやすく、又全細孔容積が0.2cc/g以上で、10μm以上の細孔容積が60%よりも多く、平均細孔径が20μmよりも大きく、気孔率が40%よりも大きくても、かえってフィルターを通過するパティキュレートが増加して、パティキュレートを十分に燃焼、浄化することができない。

【0063】（実施の形態2）図2は本発明の実施の形態2の排ガス浄化装置の断面図である。

【0064】図2において、20は実施の形態2の排ガス浄化装置、21は排ガス浄化装置20の容器6内の排ガス浄化材1の下流側に設けられる排ガス浄化ハニカム体、22は排ガス浄化ハニカム体21の排ガス流路の内面に被覆される貴金属触媒である。なお、前記実施の形態1と同様の機能を有するものについては、同一の符号を付してその説明を省略する。

【0065】実施の形態2の排ガス浄化装置20は、交互に通気セルの片端を目封じ部3で封止してガス透過性の隔壁を通るガス流路を形成し、隔壁面を排ガス浄化触媒4で被覆したコーゼライト質のウォールスルー型フィルター2を排ガス流の上流側に配置し、排ガス流路表面に被覆された貴金属触媒22を有した排ガス浄化ハニカム体21を排ガス流の下流側に配置して構成されている。上流側に配置されたウォールスルー型フィルター2は触媒フィルターの骨格をなすものであり、その全細孔容積が0.2cc/g以上、10μm以上の細孔容積が40~60%、平均細孔径が8~20μm、気孔率が40~60%である時に、排ガス中のパティキュレート、中でも主にSOOT（すす）をフィルター内に堆積させることなく浄化する作用を有する。全細孔容積が0.2cc/g以下、10μm以上の細孔容積が40%未満、平均細孔径が8μm未満、気孔率が40%未満の時には、パティキュレートがフィルター内に堆積しやすく、又全細孔容積が0.2cc/g以上で、10μm以上の細孔容積が60%よりも多く、平均細孔径が20μmよりも大きく、気孔率が40%よりも大きくても、かえってフィルターを通過するパティキュレートが増加して、パティキュレートを十分に浄化することができない。下流側に配置された触媒フィルターの排ガス浄化ハニカム体21は触媒フィルターの骨格をなすものであり、排ガス中のパティキュレート、中でもSOF分並びに一酸化炭素や炭化水素を酸化させて浄化する作用を有する。

【0066】（実施の形態3）実施の形態3の排ガス浄化材は、実施の形態1のウォールスルー型フィルター2の材質をコーゼライト質材料からチタン酸アルミニウム

ム質材料に換えたもので、その配置構成は図1の場合と同様である。

【0067】実施の形態3の排ガス浄化材1は交互に片端を目封じしたウォールスルー型チタン酸アルミニウム製フィルターと、該チタン酸アルミニウム製フィルター表面に被覆された排ガス浄化触媒4とからなる。交互に片端を目封じしたウォールスルー型チタン酸アルミニウム製フィルターは触媒の骨格をなすものであり、その平均細孔径が8~42μm、気孔率が29~63%である時に、浄化の際のパティキュレートと触媒との接触性が適正化され、パティキュレートが排ガス浄化材の中に蓄積することなく浄化すると共に、排ガス浄化材の耐熱性が向上し、パティキュレート浄化の際の割れや溶損を防止する作用を有する。平均細孔径が8μm未満、気孔率が29%未満の時には、パティキュレートがフィルター内に堆積しやすく、逆に平均細孔径が42μmよりも大きく、気孔率が63%よりも大きくても、かえってフィルターを通過するパティキュレートが増加して、パティキュレートを十分に浄化することができない。

【0068】（実施の形態4）実施の形態4の排ガス浄化装置は、実施の形態2のウォールスルー型フィルター2の材質をコーゼライト質材料からチタン酸アルミニウム質材料に換えたものでその配置構成は図2に示したものと同様である。

【0069】実施の形態4の排ガス浄化装置20は排ガス流の上流側に交互に片端を目封じしたウォールスルー型チタン酸アルミニウム製フィルターと、該チタン酸アルミニウム製フィルター表面に被覆された触媒層とからなる排ガス浄化フィルターを、排ガス流の下流側にハニカム体と、該ハニカム体表面上に被覆された触媒層とからなる排ガス浄化フィルターとからなる。上流側に配置された触媒フィルターの交互に片端を目封じしたウォールスルー型チタン酸アルミニウム製フィルターは触媒フィルターの骨格をなすものであり、その平均細孔径が8~42μm、気孔率が29~63%である時に、排ガス浄化の際のパティキュレートと触媒との接触性が適正化され、パティキュレートが排ガス浄化材の中に蓄積することなく浄化すると共に、排ガス浄化材の耐熱性が向上し、パティキュレート浄化の際の割れや溶損を防止する作用を有する。平均細孔径が8μm未満、気孔率が29%未満の時には、パティキュレートがフィルター内に堆積しやすく、逆に平均細孔径が42μmよりも大きく、気孔率が63%よりも大きくても、かえってフィルターを通過するパティキュレートが増加して、パティキュレートを十分に浄化することができない。下流側に配置された触媒フィルターのハニカム体は触媒フィルターの骨格をなすものであり、排ガス中のパティキュレート、中でもSOF分並びに一酸化炭素や炭化水素を浄化する作用を有する。

【0070】（実施の形態5）実施の形態5の排ガス浄



化材は、実施の形態 1 のウォールスルー型フィルター 2 の材質をコージェライト質材料から炭化ケイ素質材料に換えたものである。

【0071】実施の形態 5 の排ガス浄化材 1 は交互に片端を目封じしたウォールスルー型炭化ケイ素製フィルターと、該炭化ケイ素製フィルター表面に被覆された排ガス浄化触媒 4 の層とからなる。ウォールスルー型炭化ケイ素製フィルターは、その平均細孔径が  $6 \sim 15 \mu\text{m}$ 、気孔率が  $42 \sim 53\%$  である時に、浄化の際のパティキュレートと触媒との接触性が適正化され、パティキュレートが排ガス浄化材の中に蓄積することなく浄化すると共に、排ガス浄化材の耐熱性が向上し、パティキュレート浄化の際の割れや溶損を防止すると共に、ウォールスルー型炭化ケイ素製フィルターの表面に存在する  $\text{SiO}_2$  により銅バナジウム化合物と硫酸セシウムからなる排ガス浄化触媒とウォールスルー型炭化ケイ素製フィルターとの反応を防止する作用を有する。平均細孔径が  $6 \mu\text{m}$  未満、気孔率が  $42\%$  未満の時には、パティキュレートがフィルター内に堆積しやすく、逆に平均細孔径が  $10 \mu\text{m}$  よりも大きく、気孔率が  $53\%$  よりも大きくても、加えてフィルターを通過するパティキュレートが増加して、パティキュレートを十分に浄化することができない。

【0072】（実施の形態 6）実施の形態 6 の排ガス浄化装置は、実施の形態 2 のウォールスルー型フィルター 2 の材質をコージェライト質から炭化ケイ素質に換えたものである。

【0073】実施の形態 6 の排ガス浄化装置 20 は排ガス流の上流側に交互に片端を目封じしたウォールスルー型炭化ケイ素製フィルターと、該炭化ケイ素製フィルター表面に被覆された触媒層とからなる排ガス浄化フィルターを、排ガス流の下流側にハニカム体と、該ハニカム体表面上に被覆された触媒層とからなる排ガス浄化フィルターとからなる。上流側に配置された触媒フィルターの交互に片端を目封じしたウォールスルー型炭化ケイ素製フィルターは触媒フィルターの骨格をなすものであり、その平均細孔径が  $6 \sim 15 \mu\text{m}$ 、気孔率が  $42 \sim 53\%$  である時に、浄化の際のパティキュレートと触媒との接触性が適正化され、パティキュレートが排ガス浄化材の中に蓄積することなく浄化すると共に、排ガス浄化材の耐熱性が向上し、パティキュレート浄化の際の割れや溶損を防止すると共にウォールスルー型炭化ケイ素製フィルターの表面に存在する  $\text{SiO}_2$  により銅バナジウム化合物と硫酸セシウムからなる排ガス浄化触媒とウォールスルー型炭化ケイ素製フィルターとの反応を防止する作用を有する。平均細孔径が  $6 \mu\text{m}$  未満、気孔率が  $42\%$  未満の時には、パティキュレートがフィルター内に堆積しやすく、逆に平均細孔径が  $10 \mu\text{m}$  よりも大きく、気孔率が  $53\%$  よりも大きくても、加えてフィルターを通過するパティキュレートが増加して、パティキ

ュレートを十分に浄化することができない。下流側に配置された触媒フィルターのハニカム体は触媒フィルターの骨格をなすものであり、排ガス中のパティキュレート、中でも  $\text{SO}_2$  分並びに一酸化炭素や炭化水素を浄化する作用を有する。

【0074】

【実施例】次に、本発明の実施の形態をさらに具体化した実施例について説明する。

【0075】（実施例 1）それぞれ  $239.4 \text{ g}$ 、 $489 \text{ g}$  及び  $705.6 \text{ g}$  の硫酸銅五水和物（ナカライテスク製）、酸化硫酸バナジウム（和光純薬工業製）及び硫酸セシウム（添川理化学製）を  $2000 \text{ g}$  の精製水に溶かした溶液に、全細孔容積が  $0.2 \text{ cc/g}$ 、 $10 \mu\text{m}$  以上の細孔容積が  $45\%$ 、平均細孔径が  $13 \mu\text{m}$ 、気孔率が  $48\%$ 、1 インチ当たりのセル数が  $100$  個である交互に片端を目封じしたウォールスルー型コージェライト製フィルターを含浸し、余分な溶液をエアブローにより除去した後に、乾燥、焼成して排ガス浄化フィルターを得る。該排ガス浄化フィルターに断熱材を巻き付け、所定の容器に固定する事で排ガス浄化材を得る。

【0076】（実施例 2）最初に排ガス流の上流側に設置する排ガス浄化フィルターの作製方法について説明する。それぞれ  $239.4 \text{ g}$ 、 $489 \text{ g}$  及び  $705.6 \text{ g}$  の硫酸銅五水和物（ナカライテスク製）、酸化硫酸バナジウム（和光純薬工業製）及び硫酸セシウム（添川理化学製）を  $2000 \text{ g}$  の精製水に溶かした溶液に、全細孔容積が  $0.2 \text{ cc/g}$ 、 $10 \mu\text{m}$  以上の細孔容積が  $45\%$ 、平均細孔径が  $13 \mu\text{m}$ 、気孔率が  $48\%$ 、1 インチ当たりのセル数が  $100$  個である交互に片端を目封じしたウォールスルー型コージェライト製フィルターを含浸し、余分な溶液をエアブローにより除去した後に、乾燥、焼成して排ガス浄化フィルターを得る。次に排ガス流の下流側に設置する排ガス浄化フィルターの作製方法について説明すると、 $375 \text{ g}$  の硝酸アルミニウム（和光純薬工業製）を精製水  $5 \text{ L}$  に加えて攪拌後、前記溶液中に活性アルミナ（住友化学工業製） $1400 \text{ g}$  を加えて一昼夜攪拌する。次に、ケイ酸ナトリウム  $90 \text{ g}$  と水酸化ナトリウム  $99.5 \text{ g}$  を加えて、活性アルミナ表面上にシリカ・アルミナの前駆体を析出させる。前記溶液を十分に洗浄後乾燥し、空气中で焼成する。次に、純水  $2.5 \text{ L}$  に分散剤（花王製） $720 \text{ g}$  を加えた混合溶液に、前記シリカ・アルミナを被覆した活性アルミナ  $1400 \text{ g}$  を加えて  $20 \text{ hr}$  混合して、スラリーを作製する。このスラリーを前記混合溶液と同じ溶液で粉体濃度が  $1/3$  になるように希釈して、この希釈スラリー中に直径  $5.66$  インチ、長さ  $6$  インチ、セル数  $400$  セル／平方インチのコージェライト製ハニカム構造体を浸漬し、引き上げた後に余分なスラリーをエアブローにより除去した後、 $300^\circ\text{C}$  で乾燥する。この作業を数回繰り返して所定量をコートした後、空气中で焼成する。次の



で、純水5Lに所定量の硝酸パラジウム、クエン酸を加えた液中に前記ハニカム構造体を浸漬し、引き上げた後に余分な溶液をエアブローにより除去した後、凍結乾燥法により乾燥後、空气中で焼成する。最後に、純水5Lに所定量のジニトロジアミノ白金硝酸溶液、クエン酸を溶解した液中に前記パラジウムを担持したハニカム構造体を浸漬し、引き上げた後に余分な溶液をエアブローにより除去した後、凍結乾燥法により乾燥後、還元雰囲気中で焼成することで排ガス浄化フィルターを得る。

【0077】それぞれの該排ガス浄化フィルターに断熱材を巻き付け、所定容器の所定位置に固定する事で排ガス浄化材を得る。

【0078】(実施例3) 排ガス浄化触媒を担持するフィルターが、平均細孔径が $15\mu\text{m}$ 、気孔率が50%、押し出し方向の熱膨張係数 $\alpha_p$ が $-2.3 \times 10^{-6} \sim 0^\circ\text{C}^{-1}$ 、押し出し方向と垂直な方向の熱膨張係数 $\alpha_v$ が $0 \sim 2.4 \times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$ である交互に片端を目封じしたウォールスルー型チタン酸アルミニウム製フィルターであること以外は、実施例1と同様である。

【0079】(実施例4) 排ガス流の上流側に配置する排ガス浄化触媒を担持するフィルターが、平均細孔径が $15\mu\text{m}$ 、気孔率が50%、押し出し方向の熱膨張係数 $\alpha_p$ が $-2.3 \times 10^{-6} \sim 0^\circ\text{C}^{-1}$ 、押し出し方向と垂直な方向の熱膨張係数 $\alpha_v$ が $0 \sim 2.4 \times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$ である交互に片端を目封じしたウォールスルー型チタン酸アルミニウム製フィルターであること以外は、実施例2と同様である。

【0080】(実施例5) 排ガス浄化触媒を担持するフィルターが、平均細孔径が $9\mu\text{m}$ 、気孔率が47%である交互に片端を目封じしたウォールスルー型炭化ケイ素製フィルターであること以外は、実施例1と同様である。

【0081】(実施例6) 排ガス流の上流側に配置する排ガス浄化触媒を担持するフィルターが、平均細孔径が $9\mu\text{m}$ 、気孔率が47%である交互に片端を目封じしたウォールスルー型炭化ケイ素製フィルターであること以外は、実施例2と同様である。

【0082】(実施例A1) それぞれ239.4g、489g及び705.6gの硫酸銅五水和物(ナカライテスク製)、酸化硫酸バナジウム(和光純薬工業製)及び硫酸セシウム(添川理化学製)を2000gの精製水に溶かした溶液に、全細孔容積が $0.2\text{cc/g}$ より小さく、 $10\mu\text{m}$ 以上の細孔容積が40~60%の範囲外、平均細孔径が8~20 $\mu\text{m}$ の範囲外、気孔率が40~60%の範囲外で、1インチ当たりのセル数が100個である交互に片端を目封じしたウォールスルー型コーゼライト製フィルターを浸漬し、余分な溶液をエアブローにより除去した後、乾燥、焼成して排ガス浄化フィルターを得る。該排ガス浄化フィルターに断熱材を巻き付け、所定の容器に固定する事で排ガス浄化材を得た。

【0083】(実施例A2) 最初に排ガス流の上流側に設置する排ガス浄化フィルターの作製方法について説明すると、それぞれ239.4g、489g及び705.6gの硫酸銅五水和物(ナカライテスク製)、酸化硫酸バナジウム(和光純薬工業製)及び硫酸セシウム(添川理化学製)を2000gの精製水に溶かした溶液に、全細孔容積が $0.2\text{cc/g}$ より小さく、 $10\mu\text{m}$ 以上の細孔容積が40~60%の範囲外、平均細孔径が8~20 $\mu\text{m}$ の範囲外、気孔率が40~60%の範囲外で、1インチ当たりのセル数が100個である交互に片端を目封じしたウォールスルー型コーゼライト製フィルターを浸漬し、余分な溶液をエアブローにより除去した後、乾燥、焼成して排ガス浄化フィルターを得た。

【0084】次に排ガス流の下流側に設置する排ガス浄化ハニカム体の作製方法について説明する。375gの硝酸アルミニウム(和光純薬工業製)を精製水5Lに加えて攪拌後、前記溶液中に活性アルミナ(住友化学工業製)1400gを加えて一昼夜攪拌する。次に、ケイ酸ナトリウム90gと水酸化ナトリウム99.5gを加えて、活性アルミナ表面上にシリカ・アルミナの前駆体を析出させる。前記溶液を十分に洗浄後乾燥し、空气中で焼成する。次に、純水2.5Lに分散剤(花王製)720gを加えた混合溶液に、前記シリカ・アルミナを被覆した活性アルミナ1400gを加えて20hr混合して、スラリーを作製する。

【0085】このスラリーを前記混合溶液と同じ溶液で粉体濃度が1/3になるように希釈して、この希釈スラリー中に直径5.66インチ、長さ6インチ、セル数400セル/平方インチのコーゼライト製ハニカム構造体を浸漬し、引き上げた後に余分なスラリーをエアブローにより除去した後、300℃で乾燥する。

【0086】この作業を数回繰り返して所定量をコートした後、空气中で焼成する。次いで、純水5Lに所定量の硝酸パラジウム、クエン酸を加えた液中に前記ハニカム構造体を浸漬し、引き上げた後に余分な溶液をエアブローにより除去した後、凍結乾燥法により乾燥後、空气中で焼成する。

【0087】最後に、純水5Lに所定量のジニトロジアミノ白金硝酸溶液、クエン酸を溶解した液中に前記パラジウムを担持させたハニカム構造体を浸漬し、引き上げた後に余分な溶液をエアブローにより除去した後、凍結乾燥法により乾燥後、還元雰囲気中で焼成することで排ガス浄化ハニカム体を得る。

【0088】それぞれの該排ガス浄化材及び排ガス浄化ハニカム体に断熱材を巻き付け、所定容器の所定位置に固定する事で排ガス浄化装置を構成した。

【0089】(実施例A3) 排ガス浄化触媒を担持するフィルターが、平均細孔径が8~42 $\mu\text{m}$ の範囲外、気孔率が29~63%の範囲外、押し出し方向の熱膨張係数 $\alpha_p$ が $-2.3 \times 10^{-6} \sim 0^\circ\text{C}^{-1}$ の範囲外、押し出し

方向と垂直な方向の熱膨張係数 $\alpha_v$ が $0 \sim 2.4 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ の範囲外である交互に片端を目封じしたウォールスルー型チタン酸アルミニウム製フィルターであること以外は、実施例1と同様である。

【0090】(実施例A4) 排ガス流の上流側に配置する排ガス浄化触媒を担持するフィルターが、平均細孔径が $8 \sim 42 \mu\text{m}$ の範囲外、気孔率が $29 \sim 63\%$ の範囲外、押し出し方向の熱膨張係数 $\alpha_v$ が $-2.3 \times 10^{-6} \sim 0 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ の範囲外、押し出し方向と垂直な方向の熱膨張係数 $\alpha_v$ が $0 \sim 2.4 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ の範囲外である交互に片端を目封じしたウォールスルー型チタン酸アルミニウム製フィルターであること以外は、実施例2と同様である。

【0091】(実施例A5) 排ガス浄化触媒を担持するフィルターが、平均細孔径が $6 \sim 15 \mu\text{m}$ の範囲外、気孔率が $42 \sim 53\%$ の範囲外である交互に片端を目封じしたウォールスルー型炭化ケイ素製フィルターであること以外は、実施例1と同様である。

【0092】(実施例A6) 排ガス流の上流側に配置する排ガス浄化触媒を担持するフィルターが、平均細孔径が $6 \sim 15 \mu\text{m}$ の範囲外、気孔率が $42 \sim 53\%$ の範囲\*

\*外である交互に片端を目封じしたウォールスルー型炭化ケイ素製フィルターであること以外は、実施例2と同様である。

【0093】(評価実験1)：触媒活性を評価する試験前記(実施例1)～(実施例6)及び(実施例A1)～(実施例A6)で作製したフィルター上へ均一に活性炭をのせた後、固定床流通系反応装置にセットした。反応ガスとして、酸素、二酸化硫黄を所定濃度含有する(バランスガス=窒素)を流通させながら、温度を室温から $500 \text{ } ^\circ\text{C}$ まで昇温しながら活性炭の燃焼状況を、 $\text{CO}/\text{CO}_2$ センサーを用いて追跡し、活性炭が $5\%$ 燃焼したときの温度で触媒性能(活性：単位 $^\circ\text{C}$ )を比較した。また、耐久試験として、 $500 \text{ } ^\circ\text{C}$ で所定時間加熱処理を行った後、前記と同様の試験方法で触媒性能を評価した。

【0094】なお、(表1)～(表3)はそれぞれコーゼライト、チタン酸アルミニウム、炭化ケイ素を素材に用いたときの評価実験1の結果を、以降に示すリーク率を求めた評価実験2の結果と合わせて示している。

【0095】

【表1】

	全細孔容積 (cc/g)	10 $\mu\text{m}$ 以上の細孔容積の割合(%)	平均最高径 ( $\mu\text{m}$ )	気孔率 (%)	実験1			実験2 パティキュレート のリーク率 (%)
					初期活性 ( $^\circ\text{C}$ )	500 $^\circ\text{C}$ -10時間処理後の活性 ( $^\circ\text{C}$ )	500 $^\circ\text{C}$ -100時間後の活性 ( $^\circ\text{C}$ )	
実施例A 1-1	0.1	45	13	48	450	450	475	1
実施例 1-1	0.2	45	13	48	400	405	420	10
実施例 1-2	0.5	45	13	48	405	407	419	12
実施例A 1-2	0.2	35	13	48	420	425	460	1
実施例 1-3	0.2	40	13	48	403	405	415	12
実施例 1-4	0.2	60	13	48	398	404	420	13
実施例A 1-3	0.2	64	13	48	435	440	460	20
実施例A 1-4	0.2	45	6	48	445	450	470	2
実施例 1-6	0.2	45	8	48	410	410	420	8
実施例 1-7	0.2	45	20	48	420	420	430	12
実施例A 1-5	0.2	45	24	48	460	460	480	23
実施例A 1-6	0.2	45	13	26	453	460	475	1
実施例 1-8	0.2	45	13	40	405	405	420	12
実施例 1-9	0.2	45	13	60	410	415	425	12
実施例A 1-7	0.2	45	13	66	450	460	480	21

【0096】

【表2】

	平均細孔径 ( $\mu\text{m}$ )	気孔率 (%)	$\alpha a$ ( $\times 10^{-6}$ / $^{\circ}\text{C}$ )	$\alpha a$ ( $\times 10^{-6}$ / $^{\circ}\text{C}$ )	実験1			実験2
					初期活性 ( $^{\circ}\text{C}$ )	500 $^{\circ}\text{C}$ -10時間 処理後の 活性 ( $^{\circ}\text{C}$ )	500 $^{\circ}\text{C}$ -100 時間処理 後の活性 ( $^{\circ}\text{C}$ )	パティキュ レートのリ ーク率 (%)
実施例A 2-1	6	50	-1.1	1.2	460	465	465	1
実施例 2-1	8	50	-1.1	1.2	410	415	420	11
実施例 2-2	15	50	-1.1	1.2	410	410	415	10
実施例 2-3	42	50	-1.1	1.2	405	410	415	12
実施例A 2-2	50	50	-1.1	1.2	450	450	460	25
実施例A 2-3	15	25	-1.1	1.2	455	460	465	30
実施例 2-4	15	29	-1.1	1.2	415	415	420	11
実施例 2-5	15	63	-1.1	1.2	420	420	425	12
実施例A 2-4	15	70	-1.1	1.2	450	455	455	35
実施例A 2-5	15	50	-2.8	1.2	470	480	490	13
実施例 2-6	15	50	-2.3	1.2	415	415	420	12
実施例 2-7	15	50	0	1.2	410	415	415	13
実施例A 2-6	15	50	0.8	1.2	465	470	480	11
実施例A 2-7	15	50	-1.1	-1	475	475	480	12
実施例 2-8	15	50	-1.1	0	405	415	420	11
実施例 2-9	15	50	-1.1	2.4	410	420	420	12
実施例A 2-8	15	50	-1.1	3	460	470	480	13

【0097】

\* \* 【表3】

	平均細孔径 ( $\mu\text{m}$ )	気孔率 (%)	実験 I			実験 1
			初期活性 ( $^{\circ}\text{C}$ )	500 $^{\circ}\text{C}$ -10時間 処理後の 活性 ( $^{\circ}\text{C}$ )	500 $^{\circ}\text{C}$ -100 時間処理 後の活性 ( $^{\circ}\text{C}$ )	パティキュ レートのリ ーク率 (%)
実施例A 3-1	4	47	455	455	460	2
実施例 3-1	6	47	405	405	410	8
実施例 3-2	9	47	400	405	405	9
実施例 3-3	15	47	405	410	410	9
実施例A 3-2	19	47	470	470	470	20
実施例A 3-3	9	39	460	465	465	1
実施例 3-4	9	42	410	410	410	10
実施例 3-6	9	53	410	415	415	11
実施例A 3-4	9	55	475	475	480	28

【0098】(評価実験2): リーク率を求める試験 50 (実施例1) ~ (実施例6) 及び (実施例A1) ~ (実

実施例 A6) で作製したフィルターから直径 70 mm × 厚み 1 mm の試験片を切り出してこれをホルダーに固定した。ホルダーを、エンジン排気量 3400 cc、4 気筒のディーゼルエンジンの配管から分岐したマイクロダイリュージョントンネルの後流側に設置し、ホルダーの前後の圧力差によりリーク率を求め、この結果を(表 2) に示した。

【0099】以上(表 1) に示した結果より明らかなように、実施例 1 及び実施例 2 で示される排ガス浄化触媒を有した排ガス浄化材は、実施例 A1 及び実施例 A2 に示すものに比べてパティキュレートの燃焼浄化作用が良好でパティキュレートのリーク率が低いことが分かる。

【0100】即ち、実施例 1 及び実施例 2 の排ガス浄化材は、銅元素とバナジウム元素のモル比が 1 : 1.5 ~ 1 : 3.5 であり、その主たる結晶構造が  $\text{CuV}_2\text{O}_6$  で、且つその存在比が 25 mol % 以上である銅バナジウム化合物と硫酸セシウムの比が 1 : 3 ~ 1 : 3.5 である排ガス浄化触媒を有し、その排ガス浄化触媒を、全細孔容積が 0.2 cc/g 以上、10  $\mu\text{m}$  以上の細孔容積が 40 ~ 60 %、平均細孔径が 8 ~ 20  $\mu\text{m}$ 、気孔率が 40 ~ 60 % である交互に片端を目封じしたウォールスルー型コーゼライト製フィルターに担持させたものである。

【0101】一方、実施例 A1 及び実施例 A2 の排ガス浄化材は、銅元素とバナジウム元素のモル比が 1 : 1.5 ~ 1 : 3.5 であり、その主たる結晶構造が  $\text{CuV}_2\text{O}_6$  で、且つその存在比が 25 mol % 以上である銅バナジウム化合物と硫酸セシウムの比が 1 : 3 ~ 1 : 3.5 の特性を有する排ガス浄化触媒を有し、全細孔容積が 0.2 cc/g より小さく、10  $\mu\text{m}$  以上の細孔容積が 40 ~ 60 % の範囲外、平均細孔径が 8 ~ 20  $\mu\text{m}$  の範囲外、気孔率が 40 ~ 60 % の範囲外である交互に片端を目封じしたウォールスルー型コーゼライト製フィルターに担持させたものである。

【0102】(表 2) に示される結果より明らかなように、実施例 3 及び実施例 4 で示される排ガス浄化触媒を有した排ガス浄化材は、実施例 A3 及び実施例 A4 に示すものに比べて、パティキュレートの浄化作用が良好でリーク率が低いと共に、排ガス浄化材の耐熱性が向上し、パティキュレート浄化の際の割れや溶損を防止できることが判った。

【0103】この実施例 3 及び 4 で示される排ガス浄化材は、銅元素とバナジウム元素のモル比が 1 : 1.5 ~ 1 : 3.5 であり、その主たる結晶構造が  $\text{CuV}_2\text{O}_6$  で、且つその存在比が 25 mol % 以上である銅バナジウム化合物と硫酸セシウムの比が 1 : 3 ~ 1 : 3.5 の排ガス浄化触媒を有し、その平均細孔径が 8 ~ 42  $\mu\text{m}$ 、気孔率が 29 ~ 63 %、押し出し方向の熱膨張係数  $\alpha_{\parallel}$  が  $-2.3 \times 10^{-6} \sim 0^{\circ}\text{C}^{-1}$ 、押し出し方向と垂直な方向の熱膨張係数  $\alpha_{\perp}$  が  $0 \sim 2.4 \times 10^{-6}^{\circ}\text{C}^{-1}$  であ

る交互に片端を目封じしたウォールスルー型チタン酸アルミニウム製フィルターに担持されて形成されている。

【0104】これに対して実施例 A3 及び実施例 A4 の排ガス浄化材は、銅元素とバナジウム元素のモル比が 1 : 1.5 ~ 1 : 3.5 であり、その主たる結晶構造が  $\text{CuV}_2\text{O}_6$  で、且つその存在比が 25 mol % 以上である銅バナジウム化合物と硫酸セシウムの比が 1 : 3 ~ 1 : 3.5 である排ガス浄化触媒を有し、その排ガス浄化触媒を、平均細孔径が 8 ~ 42  $\mu\text{m}$  の範囲外、気孔率が 29 ~ 63 % の範囲外、押し出し方向の熱膨張係数  $\alpha_{\parallel}$  が  $-2.3 \times 10^{-6} \sim 0^{\circ}\text{C}^{-1}$  の範囲外、押し出し方向と垂直な方向の熱膨張係数  $\alpha_{\perp}$  が  $0 \sim 2.4 \times 10^{-6}^{\circ}\text{C}^{-1}$  の範囲外である交互に片端を目封じしたウォールスルー型チタン酸アルミニウム製フィルターに担持して形成されたものである。

【0105】(表 3) に示される結果より明らかなように、実施例 5 及び実施例 6 で示される排ガス浄化触媒を有した排ガス浄化材は、実施例 A5 及び実施例 A6 に示すものに比べて、パティキュレートの浄化作用が良好でリーク率が低い共に、排ガス浄化材の耐熱性が向上し、パティキュレート浄化の際の割れや溶損を防止でき、さらにウォールスルー型炭化ケイ素製フィルターの表面に存在する  $\text{SiO}_2$  により銅バナジウム化合物と硫酸セシウムからなる排ガス浄化触媒とウォールスルー型炭化ケイ素製フィルターとの反応を防止する作用が良好なことが判った。

【0106】この実施例 5 及び 6 で示される排ガス浄化材は銅元素とバナジウム元素のモル比が 1 : 1.5 ~ 1 : 3.5 であり、その主たる結晶構造が  $\text{CuV}_2\text{O}_6$  で、且つその存在比が 25 mol % 以上である銅バナジウム化合物と硫酸セシウムの比が 1 : 3 ~ 1 : 3.5 である排ガス浄化触媒を有し、その排ガス浄化触媒を、平均細孔径が 6 ~ 15  $\mu\text{m}$ 、気孔率が 42 ~ 53 % である交互に片端を目封じしたウォールスルー型炭化ケイ素製フィルターに担持して形成されている。

【0107】また、実施例 A5 及び実施例 A6 で示した排ガス浄化材は、銅元素とバナジウム元素のモル比が 1 : 1.5 ~ 1 : 3.5 であり、その主たる結晶構造が  $\text{CuV}_2\text{O}_6$  で、且つその存在比が 25 mol % 以上である銅バナジウム化合物と硫酸セシウムの比が 1 : 3 ~ 1 : 3.5 である排ガス浄化触媒を有し、その排ガス浄化触媒を、平均細孔径が 6 ~ 15  $\mu\text{m}$  の範囲外、気孔率が 42 ~ 53 % の範囲外である交互に片端を目封じしたウォールスルー型炭化ケイ素製フィルターに担持させて形成したものである。

【0108】

【発明の効果】請求項 1 に記載の発明によれば、これによって以下の効果が得られる。

【0109】(a) ウォールスルー型フィルターの各隣接する通気セルのガス入口側又はガス出口側の一方が交

10

20

30

40

50

互に目封じされているので、排ガス浄化材に供給される排ガスが排ガス浄化触媒で被覆されたガス透過性隔壁を通過して、排ガスと排ガス浄化触媒とを確実に接触させ、排ガス中の捕捉されたバティキュレートを実効的に燃焼させることができる。

【0110】(b) 排ガス浄化触媒が主たる結晶構造が $\text{CuV}_2\text{O}_6$ で特定量比の銅バナジウム化合物と硫酸セシウムを特定量比で含有しているため、複数の異なる酸化状態を取ることのできる銅、バナジウムを混在させることによる優れた触媒活性を有効に利用して排ガス浄化効率を向上させることができる。

【0111】(c) 排ガス浄化触媒には硫酸セシウムが添加されているので、銅バナジウム化合物を含む混合物を焼成して形成される排ガス浄化触媒の焼結体強度を高めて耐用性を向上させることができる。

【0112】(d) 硫酸セシウムを排ガス中の硫化物成分を酸化又は還元させる触媒として機能させることができ、この場合には排ガス浄化作用をさらに向上させることも可能である。

【0113】(e) 銅バナジウム化合物と硫酸セシウムとのモル比が両者の触媒活性を相乗的に最も発揮させることのできる特定範囲に限定されるので、バティキュレート中の固体炭素微粒子を効果的に燃焼させることができる。

【0114】(f) 主たる結晶構造が $\text{CuV}_2\text{O}_6$ であるので、銅元素とバナジウム元素を燃焼触媒として最も効率的に機能させる特定範囲に安定に維持できる。

【0115】請求項2に記載の発明によれば、これによって、請求項1の効果の他、以下の効果が得られる。

【0116】(a) ガス透過性材料を熱膨張変化の少ないコーセライトとして、透過性組織の条件が設定されるので、排ガスを排ガス浄化材に供給する際の圧損を抑制して、効率的に排ガス中のバティキュレートを捕捉し、ガス流路に担持させた触媒を作用させて、バティキュレートを効率的に燃焼させることができる。

【0117】(b) コーセライトを用いて、その熱膨張係数を低くすることができるので、自動車のマニホールド内に装着して使用する際の過酷な温度変動に対しても、生じる熱膨張差を小さくして亀裂や剥落等が生じるのを抑制して、長期にわたる耐用性に優れた排ガス浄化材とすることができる。

【0118】(c) 浄化の際のバティキュレート中の固体炭素微粒子と触媒との接触性が適正化され、バティキュレートが排ガス浄化材の中に蓄積することなく浄化することができる。

【0119】請求項3に記載の発明によれば、これによって、請求項1の効果の他、以下の効果が得られる。

【0120】(a) ウォールスルー型フィルターの本体が熱膨張係数の小さいチタン酸アルミニウムで構成され、しかもその特定方向の熱膨張係数、平均細孔径、気

孔率が所定範囲に設定されているので、耐熱衝撃性及びガス透過性に優れた排ガス浄化材を提供することができる。

【0121】(b) 浄化の際のバティキュレート中の固体炭素微粒子と触媒との接触性が適正化され、バティキュレートが排ガス浄化材の中に蓄積することなく浄化すると共に、排ガス浄化材の耐熱性が向上し、バティキュレート浄化の際の割れや溶損を防止する作用を有する。

【0122】請求項4に記載の発明によれば、これによって、請求項1の効果の他、以下の効果が得られる。

【0123】(a) 炭化ケイ素は、長時間高温にされてもクリープ変形を起こすようなことがなく、高熱伝導性で温度変動にも強いので、バティキュレート浄化の際の割れや溶損を防止して耐熱性を向上できる。

【0124】(b) 炭化ケイ素が酸化されてなる $\text{SiO}_2$ の被膜を介在させ、銅バナジウム化合物と硫酸セシウムからなる排ガス浄化触媒とウォールスルー型炭化ケイ素製フィルター本体との反応を防止できる。

【0125】請求項5に記載の発明によれば、これによって、以下の効果が得られる。

【0126】(a) 担持される触媒の触媒特性と排ガス流路の特性とが異なる排ガス浄化材と排ガス浄化ハニカム体とをそれぞれ独立に分離して連続して設けることにより、上流側の排ガス浄化材で排ガス中のバティキュレート中のすすを確実に捕捉し燃焼させ、下流側の排ガス浄化ハニカム体で効率的にバティキュレートの残りである $\text{SO}_2$ や一酸化炭素、炭化水素等の有害成分を除去することができる。

【0127】(b) 貴金属を含む排ガスハニカム体を下流側に設けるので、貴金属とバティキュレートが予め除かれた排ガスを貴金属と接触させ、貴金属触媒の活性を有効に利用できると共に、貴金属がバティキュレートと接触することにより触媒特性が劣化するのを防止することができる。これによって、貴金属の必要量を少なくして、低いコストで排ガス浄化装置を製造することができる。

【0128】(c) 遷移金属の酸化物を含む排ガス浄化体と、貴金属を含む排ガス浄化ハニカム体を分離して設けているために、遷移金属の酸化物と貴金属との結合などによる触媒組成の変化を防ぐことができ、それぞれの耐用性を高められる。

【0129】請求項6に記載の発明によれば、これによって、請求項5の効果の他、以下の効果が得られる。

【0130】(a) 排ガス浄化ハニカム体が熱膨張率の小さいコーセライト質又はチタン酸アルミニウム質からなるので、熱衝撃に対して優れた破壊抵抗性を有して、その耐用性を向上させることができる。

【0131】(b) 貴金属触媒をシリカ・アルミナをコーティングしたアルミナ上に担持させているので、貴金

属触媒とアルミナ粒子と親和性を向上させることができ、貴金属触媒がアルミナ粒子から剥離するのを防止して、耐用性をさらに向上させることができる。

【0132】(c) シリカ・アルミナの作用によりSO<sub>x</sub>との反応を抑制できる。

【図面の簡単な説明】

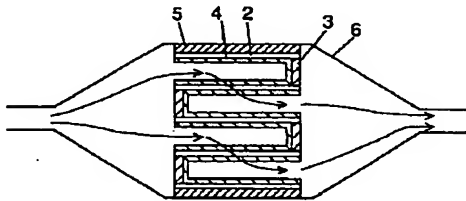
【図1】本発明の実施の形態1における排ガス浄化材の断面図

【図2】本発明の実施の形態2における排ガス浄化装置の断面図

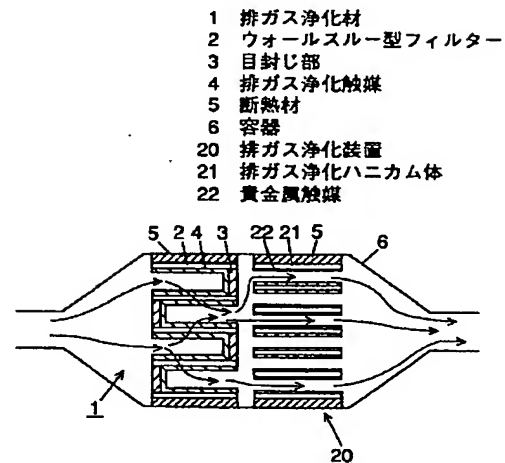
\*【符号の説明】

- 1 排ガス浄化材
- 2 ウォールスルー型フィルター
- 3 目封じ部
- 4 排ガス浄化触媒
- 5 断熱材
- 6 容器
- 20 排ガス浄化装置
- 21 排ガス浄化ハニカム体
- 22 貴金属触媒

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)
B 0 1 J 27/224		B 0 1 J 35/04	3 0 1 E
35/04	3 0 1		3 0 1 P
		35/10	3 0 1 F
35/10	3 0 1	F 0 1 N 3/02	3 0 1 B
F 0 1 N 3/02	3 0 1		3 0 1 E
		3/10	A
3/10		3/24	N
3/24			E
		3/28	3 0 1 P
3/28	3 0 1	B 0 1 D 53/36	1 0 4 B

(72)発明者 徳淵 信行  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 井上 雅博  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

F ターム(参考) 3G090 AA02 BA01 EA02  
3G091 AA18 AB02 BA01 CA04 GA09  
GA23 GB06W GB07W GB10W  
GB14W HA08 HA29  
4D019 AA01 BA05 BB06 BC07 CA01  
CB04  
4D048 AA14 AB01 BA03X BA06X  
BA07X BA10X BA14X BA23X  
BA30X BA31X BA33Y BA35X  
BA42X BA45X BA46X BB02  
BB12 BB14 CA01 CC04 CC34  
CC46 CC63 CD05 EA07  
4G069 AA03 AA08 BA01A BA01B  
BA03A BA03B BA13A BA13B  
BB02A BB02B BB06A BB06B  
BB10A BB10B BB15A BB15B  
BC06A BC06B BC16A BC16B  
BC31A BC31B BC50A BC50B  
BC54A BC54B BC71A BC72A  
BC72B BC75A BC75B BD05A  
BD05B CA07 CA18 EA19  
EA25 EA27 EB10 EB12Y  
EB14Y EB15Y EC06X EC07X  
EC08X EC17X EC18X EC27  
ED06 EE09 FA03 FA06 FB23  
FC08